

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-11607

(43) 公開日 平成6年(1994)1月21日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 2 B 5/18

識別記号

序内整理番号

9018-2K

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平4-170836

(22) 出願日 平成4年(1992)6月29日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 植田健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大

日本印刷株式会社内

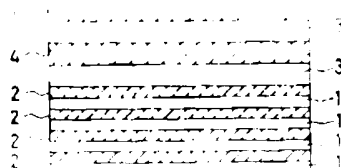
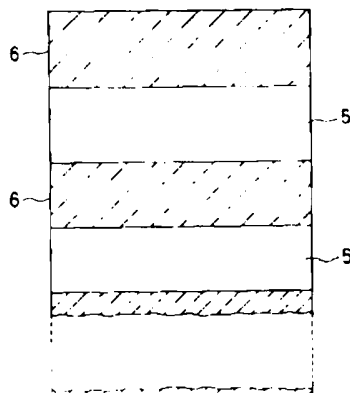
(74) 代理人 弁理士 荏澤 弘 (外7名)

(54) 【発明の名称】 回折格子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 屈折率差のある2種類以上のポリマー層を一部の層間で厚みが異なるように積層することにより、広い波長範囲の回折が可能な回折格子を製造する。

【構成】 屈折率の異なる2種類以上のポリマーからなる層を屈折率が相対的に高・低と繰り返すように、高屈折率ポリマー層1、3、5と低屈折率ポリマー層2、4、6を順にコーティング法により積層して作製する。層間の厚さを異ならせて積層することにより、回折波長範囲を例えば800nm～2000nmにすることができ、この場合は、可視光を透過し熱線を反射する良好な熱線反射膜となる。その他、可視領域の特定波長の光を可視



【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率の異なる2種以上のポリマーからなる層を屈折率が相対的に高・低と繰り返すように、高屈折率ポリマー層と低屈折率ポリマー層を順にコーティング法により積層して作製することを特徴とする回折格子の製造方法。

【請求項2】 ポリマー層の厚さを少なくとも一部の層間で異なるように作製し、広い波長範囲の回折ができることを特徴とする請求項1記載の回折格子の製造方法。

【請求項3】 ポリマー層を、加熱乾燥可能で隣接するポリマー層を溶解しない溶媒に溶解されたポリマー溶液をコーティングすることにより作製することを特徴とする請求項1又は2記載の回折格子の製造方法。

【請求項4】 ポリマー層を、電離放射線の照射によりポリマー膜を形成できる電離放射線硬化型の液体をコーティングすることにより作製することを特徴とする請求項1又は2記載の回折格子の製造方法。

【請求項5】 コーティング法としてスピンコーティングを用いることを特徴とする請求項1から4の何れか1項記載の回折格子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回折格子の製造方法に関し、特に、熱線反射膜のように広い波長範囲の回折をする回折格子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の回折格子としては、フォトポリマー、重クロム酸ゼラチン、銀塩等の膜に光の干渉縞を記録して形成したブラッグ回折格子がよく知られている。しかし、これらは何れも回折波長の範囲が狭く、広い波長範囲の回折が可能なものは得られていない。

【0003】このようなブラッグ回折格子を熱線反射膜等の用途に用いるには、回折波長が数百nm以上の範囲にわたる必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、屈折率差*

$$0.13 \times 2 \times 5 + 0.14 \times 2 \times 5 + \dots + 0.67 \times 2 \times 5 \\ = 70 \mu\text{m}$$

この回折格子10により、図2に示すように、第1の厚さの層の組1、2により、800nmの波長の光を回折し、順次増加される厚さの層の組により、840nm

*のある2種類以上のポリマー層を一部の層間で厚みが異なるように積層することにより、広い波長範囲の回折が可能なブラッグ回折格子を製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の回折格子の製造方法においては、少なくとも一部の層間で厚さを異ならせて積層された屈折率差のあるポリマー層の作製方法において、塗布手段としてスピンコート法を用い、膜厚の制御を、塗布溶液の粘度やスピンコートの回転数を変化させることにより行うものである。そのため、回折効率及び回折波長を、ポリマー膜の膜厚、積層数、屈折率差を変えることにより、任意に設定することができ、極めて簡便で、応用範囲の広い回折格子作製方法である。

【0006】一般に、回折格子の格子間ピッチdと回折波長λは、入射角をθ、屈折率をnとすると、 $2nd \sin \theta = m\lambda$ (m=1, 2, 3...) で与えられる。したがって、屈折率の高い層と低い層を交互に積層して回折格子を構成し、その際、格子間ピッチdの異なる層を数種類作製することにより、種々の波長の光を回折できるようにすることができ、1つの回折格子の回折波長範囲を広げることができる。

【0007】具体的な例について説明すると、平均屈折率が1.5の場合、図1に断面図を示すように、例えば、0.13μmの高屈折率ポリマー層1 (n₁=1.59) に同じ厚みの低屈折率ポリマー層2 (n₂=1.41) を5組積層後、0.14μmの高屈折率ポリマー層3 (n₃=1.59) に同じ厚みの低屈折率ポリマー層4 (n₄=1.41) を5組積層し、厚みを順次大きくして同様に繰り返して積層し、0.67μmの高屈折率ポリマー層5 (n₅=1.59) と同じ厚みの低屈折率ポリマー層6 (n₆=1.41) を5組積層して回折格子10を作製する。このフィルム10の膜厚は、次の計算から70μmとなる。

【0008】

られるが、何れのコーティング法も本発明に適用できる。これらの中、特に好ましいコーティング方法は、膜厚の制御が0.01μmの単位でも精密に行うことが可

【0009】このような層構成を得る手段としては、ロールコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング等がある。中でも、スピンコーティングは、膜厚の制御が0.01μmの単位でも精密に行うことが可

【0010】また、ポリマー溶液として塗布する場合には、ポリマー溶液の粘度を調整することにより、膜厚の制御が0.01μmの単位でも精密に行うことが可

【0011】また、ポリマー溶液として塗布する場合には、ポリマー溶液の粘度を調整することにより、膜厚の制御が0.01μmの単位でも精密に行うことが可

てくる。

①ポリマーは、スピンコート後、加熱乾燥できる溶媒に可溶である。

②2つのポリマーの屈折率が相互に異なる。

③1つのポリマーが溶けている溶媒が、他のポリマー膜を溶解しない。

これらの条件を満たすポリマーの組み合わせは、ポリマーハンドブック等を用いて、屈折率、溶媒、非溶媒を調べることにより決定できる。

【0012】本発明の製造方法に使用できるポリマーとしては、例えば、

ポリビニリデンフルオライド	1.42
ポリジメチルシリレン (ポリジメチルシロキサン)	1.43
ポリトリフルオロエチルメタクリレート	1.437
ポリオキシプロピレン	1.4495
ポリビニルイソブチルエーテル	1.4507
ポリビニルエチルエーテル	1.4540
ポリオキシエチレン	1.4563
ポリビニルブチルエーテル	1.4563
ポリビニルペンチルエーテル	1.4581
ポリビニルヘキシルエーテル	1.4591
ポリ (4-メチル-1-ペンテン)	1.459 -1.465
セルロースアセテートブチレート	1.46 -1.49
ポリ (4-フルオロ-2-トリフルオロメチルスチレン)	1.46
ポリビニルオクチルエーテル	1.4613
ポリ (ビニル2-エチルヘキシルエーテル)	1.4626
ポリビニルデシルエーテル	1.4628
ポリ (2-メトキシエチルアクリレート)	1.463
ポリブチルアクリレート	1.4631
ポリブチルアクリレート	1.466
ポリ (t-ブチルメタクリレート)	1.4638
ポリビニルドデシルエーテル	1.4640
ポリ (3-エトキシプロピルアクリレート)	1.465
ポリオキシカルボニルテトラメチレン	1.465
ポリビニルプロピオネート	1.4665
ポリビニルアセテート	1.4665
ポリビニルメチルエーテル	1.467
ポリエチルアクリレート	1.4685
エチレン-ビニルアセテート共重合体 (80% - 20% ビニルアセテート)	1.47 -1.50
セルロースプロピオネート	1.47 -1.49
セルロースアセテートプロピオネート	1.47
ベンジルセルロース	1.47 -1.58
フェノール-ホルムアルデヒド樹脂	1.47 -1.70
セルローストリアセテート	1.47 -1.48
ポリビニルメチルエーテル (アイソタクティック)	1.4700
ポリ (3-メトキシプロピルアクリレート)	1.471

ポリプロピレン (イソタクティック、密度0.855g/cm ³)	1.4730
ポリ (ビニルsec-ブチルエーテル) (アイソタクティック)	1.4735
ポリ (ビニルsec-ブチルエーテル) (アイソタクティック)	1.4740
ポリ (ビニルsec-ブチルエーテル) (アイソタクティック)	1.4745

7	8
ポリシクロヘキシルメタクリレート	1.5066
ポリ(シクロヘキサジオール-1, 4-ジメタクリレート)	1.5067
ブチルゴム(未加硫)	1.508
ポリテトラヒドロフルフルメタクリレート)	1.5096
グッタペルカ(β)	1.509
ポリエチレンアイソノマー	1.51
ポリオキシエチレン(高分子量)	1.51 -1.54
ポリエチレン(密度0.914 g/cm ³)	1.51
(密度0.94-0.945 g/cm ³)	1.52 -1.53
(密度0.965 g/cm ³)	1.545
ポリ(1-メチルシクロヘキシルメタクリレート)	1.5111
ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)	1.5119
ポリビニルクロアセテート	1.512
ポリブテン(アイソタクティック)	1.5125
ポリビニルメタクリレート	1.5129
ポリ(N-ブチルメタクリルアミド)	1.5135
グッタペルカ(α)	1.514
テルペン樹脂	1.515
ポリ(1, 3-ブタジエン)	1.5154
セラック	1.51 -1.53
ポリ(メチル α -クロロアクリレート)	1.517
ポリ(2-クロロエチルメタクリレート)	1.517
ポリ(2-ジエチルアミノエチルメタクリレート)	1.5174
ポリ(2-クロロシクロヘキシルメタクリレート)	1.5179
ポリ(1, 3-ブタジエン)(35% cis; 56% trans; 7% 1, 2-contet)	1.5180
天然ゴム	1.519 -1.52
ポリアリルメタクリレート	1.5196
ポリビニルクロライド+40%ジオクチルフタレート	1.52
ポリアクリロニトリル	1.52
	1.5187
ポリメタクリロニトリル	1.52
ポリ(1, 3-ブタジエン)(s i e型リッチ)	1.52
ブタジエン-アクリロニトリル共重合体	1.52
ポリメチルイソプロペニルケトン	1.5200
ポリイソブレン	1.521
ポリエステル樹脂(リジッド(約50%スチレン)	1.523 -1.54
ポリ(N-(2-メトキシエチル)メタクリルアミド)	1.5246
ポリ(2, 3-ジメチルブタジエン)(メチルゴム)	1.525
ビニルクロライド-ビニルアセテート共重合体(95/5-90/10)	1.525 -1.535
ポリアクリル酸	1.527
ポリ(1, 3-ジクロロプロピルメタクリレート)	1.5270

塩酸化(1.5)

ナイロン6, ナイロン6, 6, ナイロン6, 10(成型体)

(ナイロン6-ナイロン6:1.515 横断方向)

ナイロン6-ナイロン6:1.515 縦断方向

ナイロン6-ナイロン6:1.515 縦断方向

ブロック共重合体

ポリ (シクロヘキシル α -クロロアクリレート)	1.532
ポリ (2-クロロエチル α -クロロアクリレート)	1.533
ブタジエンスチレン共重合体 (約75/25)	1.535
ポリ (2-アミノエチルメタクリレート)	1.537
ポリフルフリルメタクリレート	1.5381
プロテイン	1.539 -1.541
ポリブチルメルカプチルメタクリレート	1.5390
ポリ (1-フェニル-n-アミルメタクリレート)	1.5396
ポリ (N-メチル-メタクリルアミド)	1.5398
セルロース	1.54
ポリビニルクロライド	1.54 -1.55
ウレアフォルムアルデヒド樹脂	1.54 -1.56
ポリ (sec-ブチル α -ブromoアクリレート)	1.542
ポリ (シクロヘキシル α -ブromoアクリレート)	1.542
ポリ (2-ブromoエチルメタクリレート)	1.5426
ポリジヒドロアビエチックアシド	1.544
ポリアビエチックアシド	1.546
ポリエチルメルカプチルメタクリレート	1.547
ポリ (N-アリルメタクリルアミド)	1.5476
ポリ (1-フェニルエチルメタクリレート)	1.5487
ポリビニルフラン	1.55
ポリ (2-ビニルテトラヒドロフラン)	1.55
ポリ (ビニルクロライド) + 40%トリクレジルフォスフェート	1.55
エポキシ樹脂	1.55 -1.60
ポリ (p-メトキシベンジルメタクリレート)	1.552
ポリイソプロピルメタクリレート	1.552
ポリ (p-イソプロピルスチレン)	1.554
ポリクロロブレン	1.554 -1.558
ポリ (オキシエチレン- α -ベンゾエート- ω -メタクリレート)	1.555
ポリ (p, p'-キシリレニルジメタクリレート)	1.5559
ポリ (1-フェニルアリルメタクリレート)	1.5573
ポリ (p-シクロヘキシルフェニルメタクリレート)	1.5575
ポリ (2-フェニルエチルメタクリレート)	1.5592
ポリ (オキシカルボニロキシ-1, 4-フェニレン-1-プロピル -ブチリデン-1, 4-フェニレン)	1.5602
ポリ (1-(α -クロロフェニル)エチルメタクリレート)	1.5624
スチレン-無水マレイン酸共重合体	1.564
ポリ (1-フェニルシクロヘキシルメタクリレート)	1.5645
ポリ (オキシカルボニロキシ-1, 4-フェニレン-1, 3- -ジメチル-ブチリデン-1, 4-フェニレン)	1.5671
ポリ (メチル α -ブromoアクリレート)	1.5672

ポリ (シクロヘキシル α -クロロアクリレート) 共重合体 (約75/25)

ポリ (オキシカルボニロキシ-1, 4-フェニレン-1, 3-
-ジメチル-ブチリデン-1, 4-フェニレン)

ポリ (メチル α -ブromoアクリレート)

ポリ (シクロヘキシル α -クロロアクリレート)

11	12
ポリ(o-クレジルメタクリレート)	1.5707
ポリジアリルフタレート	1.572
ポリ(2,3-ジブコモプロビルメタクリレート)	1.5739
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-フェニレン-1-メチル -ブチリデン-1,4-フェニレン)	1.5745
ポリ(オキシ-2,6-ジメチルフェニレン)	1.575
ポリオキシエチレンオキシテフタロイル(アモルファス) (ポリエチレンテフタレート) (結晶性ファイバ:1.51横断方向 1.64ファイバ方向)	1.5750
ポリビニルベンゾエート	1.5775
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-フェニレンブチリデン -1,4-フェニレン)	1.5792
ポリ(1,2-ジフェニルエチルメタクリレート)	1.5816
ポリ(o-クロロベンジルメタクリレート)	1.5823
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-フェニレン-sec- ブチリデン-1,4-フェニレン)	1.5827
ポリオキシペンタエリスリトロキシフタロイル	1.584
ポリ(m-ニトロベンジルメタクリレート)	1.5845
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-フェニレンイソプロピリデン -1,4-フェニレン)	1.5850
ポリ(N-(2-フェニルエチル)メタクリルアミド)	1.5857
ポリ(4-メトキシ-2-メチルスチレン)	1.5868
ポリ(o-メチルスチレン)	1.5874
ポリスチレン	1.59 -1.592
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-フェニレンシクロヘキシリデン -1,4-フェニレン)	1.5900
ポリ(o-メトキシスチレン)	1.5932
ポリジフェニルメチルメタクリレート	1.5933
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-フェニレンエチリデン -1,4-フェニレン)	1.5937
ポリ(p-プロモフェニルメタクリレート)	1.5964
ポリ(N-ベンジルメタクリルアミド)	1.5965
ポリ(p-メトキシスチレン)	1.5967
硬化ゴム(32% S)	1.6
ポリビニリデンクロライド	1.60 -1.63
ポリスルフィド("Thiokol")	1.6 -1.7
ポリ(o-クロロジフェニルメチルメタクリレート)	1.6040
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-(2,6-ジクロロ) フェニレン-イソプロピリデン-1,4- (2,6-ジクロロ)フェニレン)	1.6056
ポリ(オキシカルボニロキシ-1,4-(3,5- ジクロロ)フェニレン-イソプロピリデン-1,4- (3,5-ジクロロ)フェニレン)	1.6056
ポリ(N-ビニルピロリドン)	1.612
ポリ(p-ジビニルベンゼン)	1.6150
ポリ(N-ビニルソルアミド)	1.6200
ポリ(2,6-ジクロロ-4-ニトロフェニルメチルメタクリレート)	1.6218
ポリ(2,6-ジクロロ-4-ニトロフェニルメチルメタクリレート)	1.6218

し難い場合は、コロナ処理、オゾン処理等の表面処理を行うことにより解決できる。

【0022】なお、コーティング法としてスピンコーティングを用いるのが望ましい。

【0023】

【作用】本発明においては、屈折率の異なる2種以上のポリマーからなる層を屈折率が相対的に高・低と繰り返すように、高屈折率ポリマー層と低屈折率ポリマー層を順にコーティング法により積層して作製するので、層間の厚さを異ならせて積層することにより、回折波長の広い回折格子を容易に作製することができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の回折格子の製造方法の実施例について説明する。

実施例1

高屈折率ポリマー層としてポリスチレン (PSt, $n_d = 1.592$) を、低屈折率ポリマー層としてポリヒド*

*ロキシエチルメタクリレート (PHEMA, $n_d = 1.46$) を用いて、800nm~2000nmの波長の光を回折するように、0.129 μ m~0.327 μ mの間で0.033のピッチの膜厚で、各膜厚につき20組の屈折率高、低の層からなる多層ポリマー層を作製した。

【0025】ここで、PStは分子量10万の市販品 (デンカ社製) を5%のジオキサン溶液 (粘度: 10.0cps) として、PHEMAは分子量10万の合成品を7%のメタノール溶液 (粘度: 12.3cps) として塗布した。なお、PHEMAは、メタノール中モノマー濃度30%で、開始剤 (V-65: 和光純薬工業社製) を0.1%用いて、ラジカル重合することにより合成した。

【0026】各膜厚に対するPSt、PHEMAのスピンコート条件を下表に示す。

【0027】

膜厚 (μ m)	PSt (rpm)	PHEMA (rpm)
0.129	625	1331
0.162	400	852
0.195	278	592
0.228	204	435
0.261	156	332
0.294	123	262
0.327	100	213

得られた回折格子の回折効率を、分光光度計 (UV-330: 島津製作所社製) で測定したところ、800nm

~2000nmの範囲で平均で48%の回折効率を持つことが分かった。

※ 【0028】実施例2

高屈折率ポリマー層、低屈折率ポリマー層として、以下に示す電離放射線硬化型組成物を使用した。

【0029】

高屈折率ポリマー層

ウレタンアクリレート (PR-202: 三菱化成社製) . . . 50重量部

2, 4, 5-トリプロモフェノールメタクリレート (和光純薬工業社製) . . . 150重量部

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート . . . 5重量部
(サートマー399: サートマー社製)

粘度: 10cps, 屈折率: 1.58

低屈折率ポリマー層

ウレタンアクリレート (PR-202: 三菱化成社製) . . . 50重量部

粘度: 8cps, 屈折率: 1.47

各膜厚に対する高屈折率、低屈折率材のスピンコートの

【0030】

膜厚 (μm)	高屈折率材 (r p m)	低屈折率材 (r p m)
0.129	2500	2187
0.162	1600	1400
0.195	780	973
0.228	816	714
0.261	624	546
0.294	492	430
0.327	400	350

各層は、スピンコーティング後、電子線を5Mrad.照射する(ESI社製)ことにより硬化させ、ポリマー層とした。各膜厚について、高屈折率層、低屈折率層を交互に10組ずつ積層し、回折格子を作製した。

【0031】得られた回折格子の回折効率を、分光光度計(UV-365:島津製作所社製)で測定したところ、800nm~2000nmの範囲で平均で52%の回折効率を持つことが分かった。

【0032】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の回折格子の製造方法によると、屈折率の異なる2種以上のポリマーからなる層を屈折率が相対的に高・低と繰り返すように、高屈折率ポリマー層と低屈折率ポリマー層を順にコーティング法により積層して作製するので、層間の厚さを異ならせて積層することにより、回折波長の広い回折格子を容易に作製することができる。

【0033】具体的には、回折波長範囲を例えば800nm~2000nmにすることができ、この場合は、可視光を透過し熱線を反射する良好な熱線反射膜となる。この熱線反射膜を自動車や建物の窓に用いることにより、車内及び室内の温度の上昇を低減することができる。

【0034】また、このような熱線反射フィルム以外の用途として、可視領域の特定波長の光を反射する液晶ディスプレイ等用のカラーフィルターや、紫外線カットフィルム等にも応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法により製作された回折格子の1つの具体例の積層断面図である。

20 【図2】図1の回折格子の回折特性を示す図である。

【符号の説明】

1…膜厚0.13 μm の高屈折率ポリマー層($n_d = 1.59$)

2…膜厚0.13 μm の低屈折率ポリマー層($n_d = 1.41$)

3…膜厚0.14 μm の高屈折率ポリマー層($n_d = 1.59$)

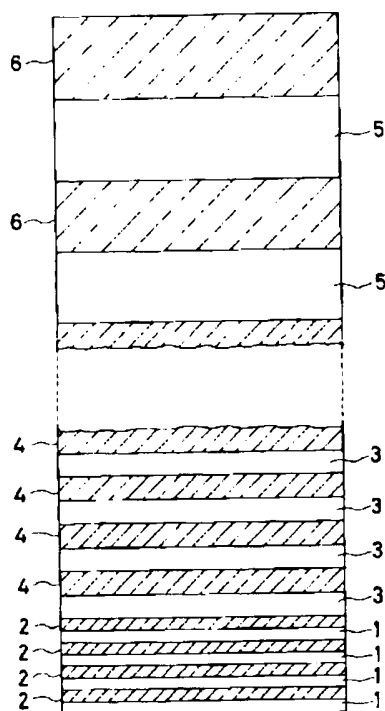
4…膜厚0.14 μm の低屈折率ポリマー層($n_d = 1.41$)

30 5…膜厚0.67 μm の高屈折率ポリマー層($n_d = 1.59$)

6…膜厚0.67 μm の低屈折率ポリマー層($n_d = 1.41$)

10…回折格子(膜厚70 μm)

【図1】



10

【図2】

